

## —受託研究—

## 陽極接合技術を用いた陶磁器と金属箔の直接接合

研究開発科 山口典男

## 要 約

陶磁器と金属箔の陽極接合の用途拡大を目的として、箔の厚みおよび金属箔の種類が接合性へ及ぼす影響について検討した。アルミニウム箔の厚みを変えることで、接合力は著しく影響を受け、箔厚 $25\mu\text{m}$ 以下の箔を用いる必要性があることが分かった。また、チタン、ステンレスなど他の箔は、大気中のみならず真空中においても接合体を得ることが出来なかった。

キーワード：陽極接合、陶磁器、アルミニウム箔、釉薬、ガラス、アルカリイオン、高電圧

## 1. はじめに

陶磁器製品への金属のコーティングや接合は、高温で焼付けが行なわれる。例えば、加飾のひとつである金彩は、金液を用い $600\sim 750^{\circ}\text{C}$ で焼成することで得られる<sup>1,2)</sup>。また、電磁誘導加熱(IH)用土鍋などでは、銀転写紙を用い、約 $850^{\circ}\text{C}$ で焼成される<sup>3)</sup>。このように陶磁器表面を覆う釉薬(ガラス相)と金属との異種材料間の接合には高温での熱処理が必要となる。

一方、ガラスと金属を低温で接合する技術に陽極接合があり、インクジェットプリンタヘッドや加速度センサーといった電子デバイスを製造する際に利用されている<sup>4)</sup>。この接合方法は、ガラスと導体を加熱下で電圧を印加して接合する方法で、一般的にアルカリイオンの移動度が高くなる約 $300^{\circ}\text{C}$ 以上で接合が行なわれる<sup>5)</sup>。

これまで、陶磁器に施される釉薬層がガラス相であることに着目し、アルミニウム箔を釉薬上に強固に接合することを明らかにしてきた<sup>6,7)</sup>。しかしながら、接合後の釉薬の状態、アルミニウム以外の金属での接合の可能性、アルミニウム箔が大気中でも強固に接合する原因などまだ明らかとはなっていない点が多く存在する。そこで、本研究では、アルミニウム箔の厚みの影響および金属箔の種類の影響について検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 アルミニウム箔と釉薬の陽極接合

本研究で用いた陽極接合装置の概略図を図1に示す。組成(モル比)が $0.53\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.09\text{K}_2\text{O} \cdot 0.38\text{CaO} \cdot 0.61\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ でガラス相が主となっている釉薬を施した陶板の上に、直径 $22\text{mm}$ φで箔厚5、25、50、 $75\mu\text{m}$ のアルミニウム箔をそれぞれ載せ、加熱温度 $400^{\circ}\text{C}$ 、印加電圧 $500\text{V}$ 、接合時間 $15\text{min}$ の条件で接合した。接合雰囲気は大気中とした。なお、各条件で3検体ずつサンプルを作製した。

## 2.2 接合体の評価

図2に示すアドヒージョンテスターを用いて、箔

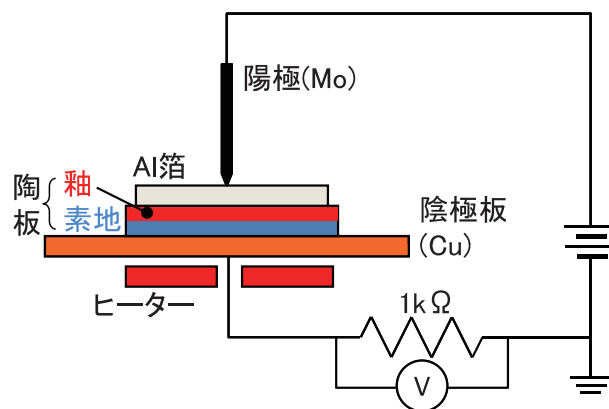


図1 陽極接合装置の概略図と試料配置

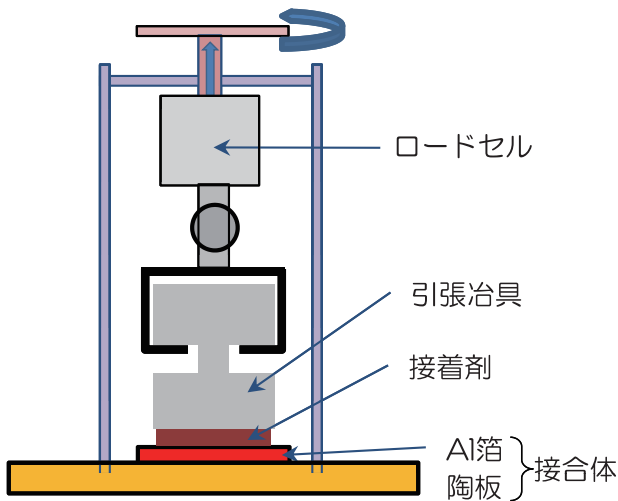


図2 アドヒージョンテスター概略図

と釉薬の剥離荷重を測定した。Al箔と引張治具の接着は、エポキシ系接着剤を用い12時間以上静置することにより行なった。接合界面を観察するために、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行なった。観察には、接合サンプルを樹脂に包埋し、切断面を研磨したものをを用いた。また、界面付近のアルカリイオンの分布を測定するために、厚み12.5 $\mu\text{m}$ のAl箔を接合したサンプルを用い、エネルギー分散型X線分析 (EDX) により組成分析を行なった。

### 2.3 各種金属箔と釉薬の陽極接合

陶磁器への陽極接合において、金属箔の種類の影響を検討するために、チタン(Ti)箔、ステンレス304(SUS304)箔、ステンレス430(SUS430)箔、コバル合金(Fe-Ni-Co)箔を選択し接合実験を行なった。このとき、(1) 雰囲気の影響と(2) 釉薬に含まれる酸化物に着目して検討を行なった。雰囲気の影響については、大気中および真空中で接合実験を行なった。大気中の接合実験は、2.1で示した当センター保有の設備を用い、接合温度400 $^{\circ}\text{C}$ 、印加電圧500V、接合時間15minとした。また、真空中での接合実験では、神奈川県産業技術センター保有の設備(図3)を用い、接合時の雰囲気圧力を $1\sim 3\times 10^{-3}\text{Pa}$ とし、接合温度400 $^{\circ}\text{C}$ もしくは500 $^{\circ}\text{C}$ 、印加電圧400V、接合時間10minとした。釉薬は石灰釉(0.3Na<sub>2</sub>O・0.1K<sub>2</sub>O・0.6CaO・0.55Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・5SiO<sub>2</sub>：以下、基本釉)を用いた。釉薬に含まれる酸化物の影響については、接合金属に主として含まれる元素の酸化物TiO<sub>2</sub>もしくは、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を10mass%基本釉に混合した釉薬を用い、上記と同じ接合条件で実験を行なった。

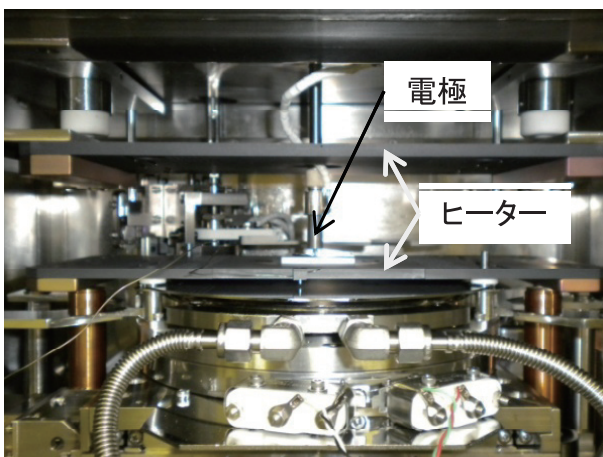
## 3. 結果及び考察

### 3.1 アルミニウムの箔厚の影響

図4に各箔厚のAl箔を接合したサンプルの剥離荷重を示す。同一接合条件でも剥離荷重にばらつきが見られたが、箔が薄くなるほどに、剥離荷重が大きくなる傾向が確認された。箔厚が5 $\mu\text{m}$ と薄い場合には、剥離荷重は最大で1000Nを超え、約2.6MPaの付着強度を示した。一方、75 $\mu\text{m}$ と箔が厚い場合には、剥離荷重は40N(0.1MPa)と非常に小さな値となった。付着力試験後のサンプルの外観を図5に示す。Al箔の厚みが5、25 $\mu\text{m}$ で大きな剥離荷重を示した試験片(図4の赤丸)は、付着力



(a) 装置外観



(b) 真空チャンバー内

図3 真空での陽極接合装置外観とチャンバー内部 (神奈川県産業技術センター設備)

試験中に、陶板が割れたり(図5(a))、接着剤面で剥離する(図5(b))など、釉とAl箔の間で剥離が生じておらず、Al箔/釉接合界面の真の付着強度は測定値よりも高いと判断される。また、Al箔の厚みが50、75 $\mu\text{m}$ のサンプルでは、すべての試験片で接合界面での剥離が確認された(図5(c))。

箔厚の異なるAl箔と陶板の間で接合時に流れる電流の測定結果の一例を図6示す。箔厚が厚いほど電流が流れにくい傾向にある。そこで、接合中に流れる電荷量(Q)を(i)式から算出した。

$$Q = \int I(t) dt \quad (i)$$

ここで、I(t)は接合時に流れる電流である。単位

面積当たりの電荷量と剥離荷重の関係を図7に示す。単位面積当たりの電荷量が増加するに従い、剥離荷重は大きくなる傾向を示した。この傾向は、Al箔が厚くなり剛直性が増すと、釉との密着性が損なわれる部分が多くなるためと考えられ、密着性の低下が釉中の電場形成に影響し、釉中のアルカリイオンの移動、すなわち接合時の電流低下につながったものと考えられる。付着力試験の結果から判断すると、25 $\mu\text{m}$ よりも薄いAl箔が強固な接合には望ましいと考えられる。

また、種々の厚みの箔を用いた接合体界面(Al箔/釉)のSEM写真を図8に示す。どの厚みの箔の場合も、釉と接合している様子が確認できたが、接合界面から10~40 $\mu\text{m}$ の深さの釉内に、クラックの

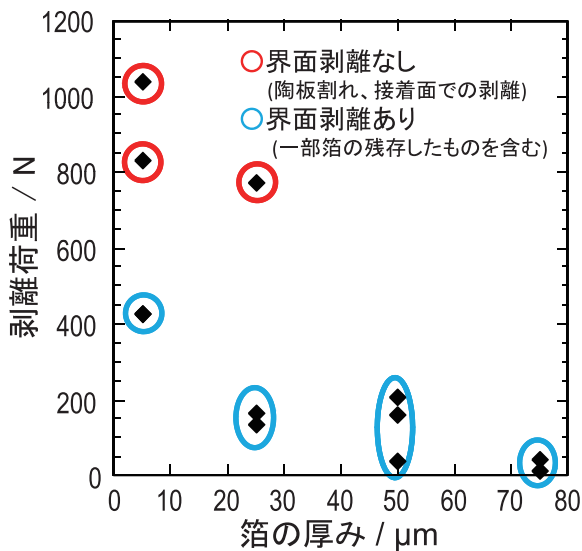


図4 箔の厚みによる剥離荷重

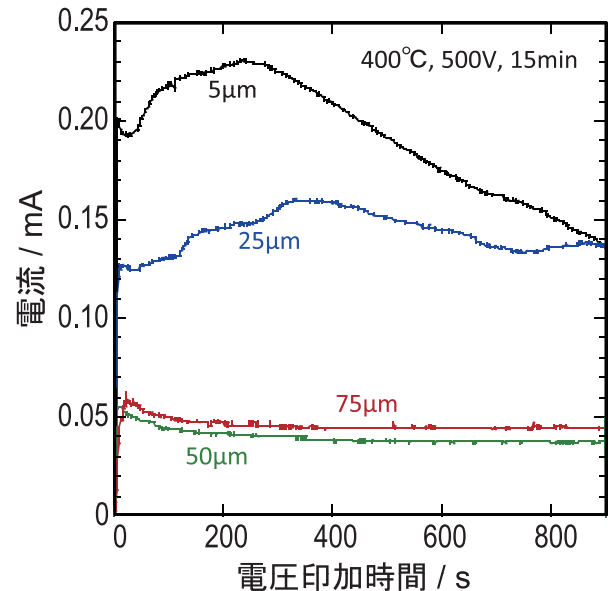


図6 箔の厚みによる電流の流れ方



(a)母材破壊  
(Al箔:5 $\mu\text{m}$ )

(b)接着剤剥離  
(Al箔:5 $\mu\text{m}$ )

(c)界面剥離  
(Al箔:50 $\mu\text{m}$ )

図5 剥離試験後の外観写真

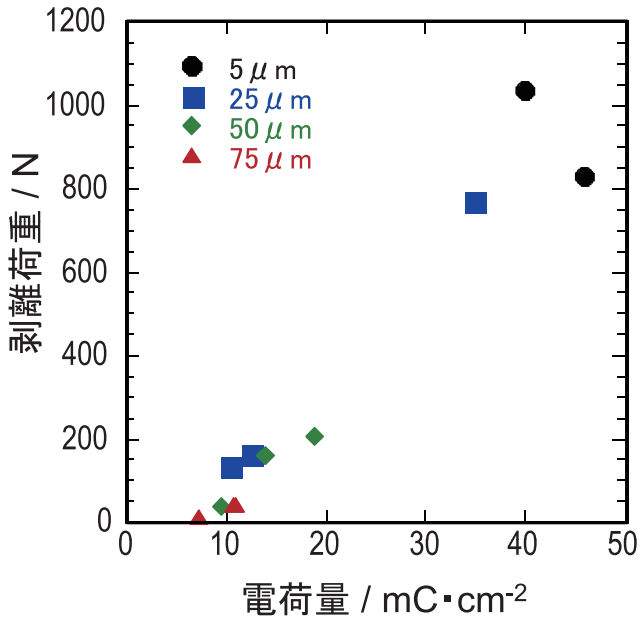


図7 電荷量と剥離荷重の関係

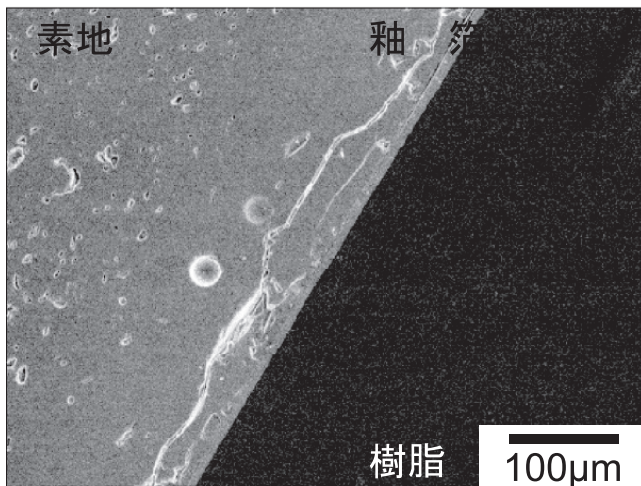
形成が認められた。箔厚25 μm(図8 (b))では、釉が割れ、Al箔の方に釉が接合していることがわかる。

厚み12.5 μmのAl箔を用い、400℃、500V、30min接合したサンプルの接合界面のNaおよびKの元素分布を図9に示す。クラックが確認できる付近でNaおよびKの濃度が減少している。特に、Kは界面から釉内部に向かって濃度が減少し、クラック周縁部で濃集していることが確認された。このように、陽極接合時に生じるアルカリイオンの移動によって釉内に組成のギャップが生じており、クラック発生の原因となったと考えられる。

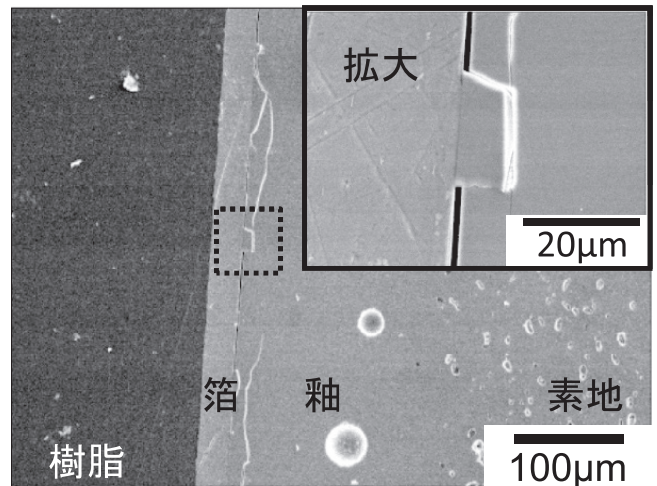
### 3.2 金属種の違いによる接合性への影響

#### (1) 雰囲気の影響

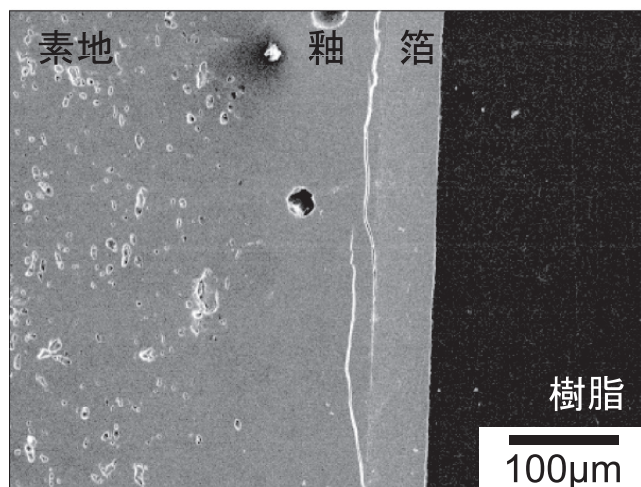
各種金属と基本釉の接合性の結果を表1に示す。



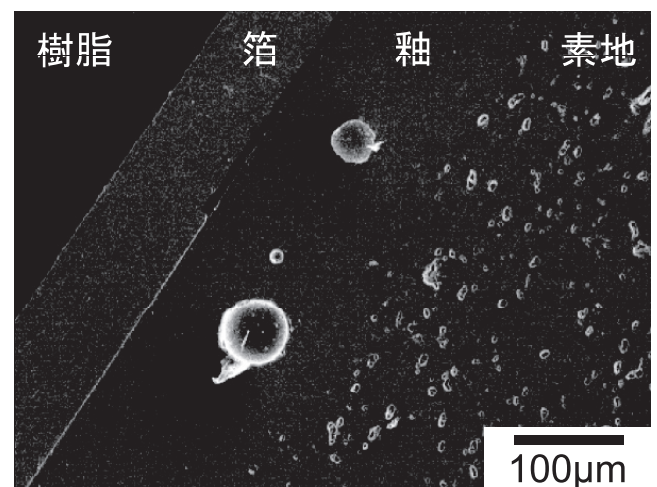
(a) 5 μm



(b) 25 μm



(c) 50 μm



(d) 75 μm

図8 界面付近のSEM写真

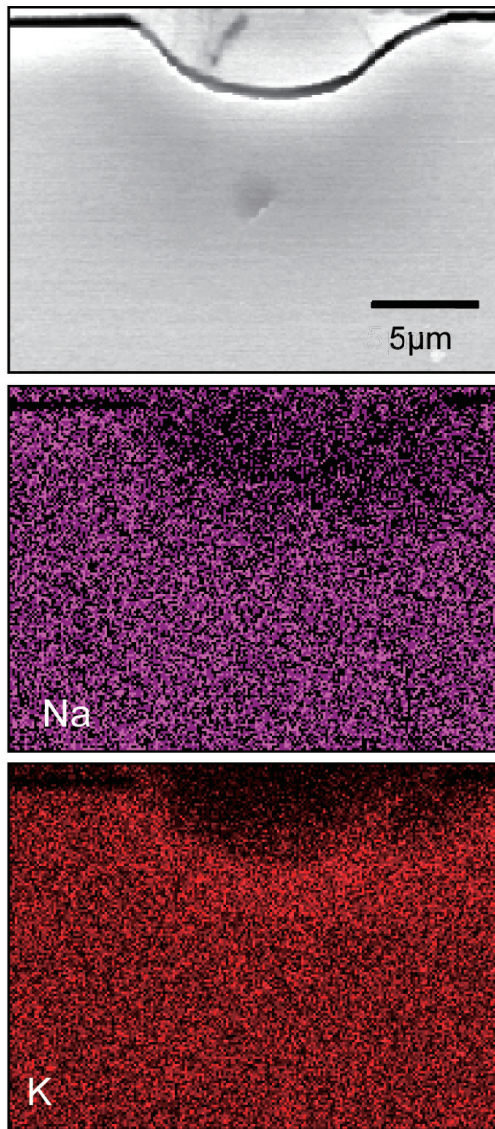


図9 クラック付近の組織と Na,Kの元素マッピング

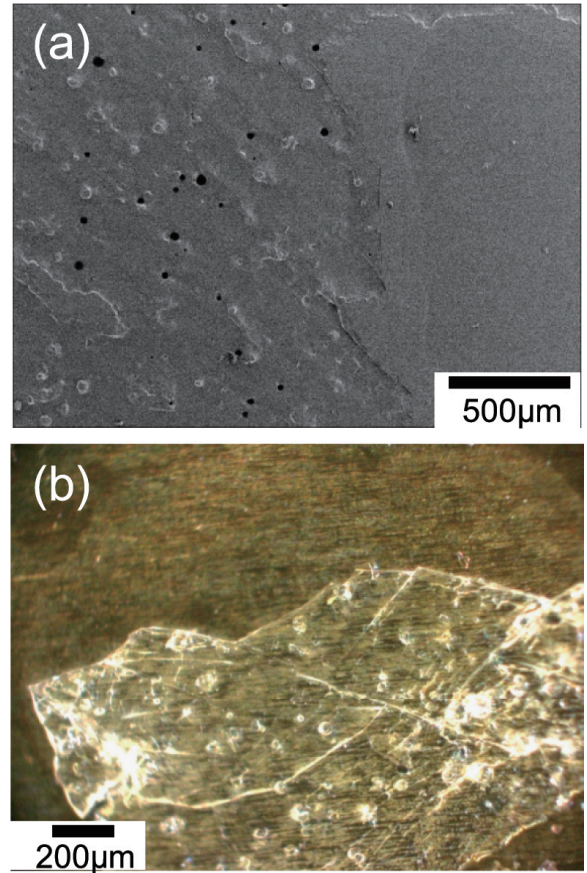


図10 SUS430を真空中で陽極接合した後の界面の様子:(a) 釉表面のSEM写真, (b) SUS430表面の光学顕微鏡写真

表1 各種金属箔と各種釉との接合性

		接合温度(°C)	金属箔の種類			
			チタン	SUS304	SUS430	コパール
基本釉	大気	400	△	×	×	△
	真空	400	△	×	△	△
		500	△	×※	×※	△
酸化物混合釉 (10mass%)	大気	400	×	×	×	×
	真空	400	△	×	×	×

・接合条件は、大気中：400°C-500V-15min、真空中：400°C(500°C)-400V-10min

・記号の意味

△：冷却後も貼りついてしたが、非常に弱い

×：冷却時点で、自然に剥離

※：釉表面が金属箔にはぎ取られて、金属箔に付着している部分を確認

大気中では、Ti箔が釉上に貼りついている様子が見られたが、手で簡単に剥離した。また、鉄系の各種箔は金属箔の酸化が進行する様子が確認され、冷却後箔は自然と釉から浮いた状態になっており、接合体を得ることはできなかった。このように、大気中では、接合体の形成が出来ないことが確認されたので、次に真空中での接合を試みた。

真空中では、箔の酸化は目視では確認されなかったが、400℃ではほとんどのサンプルにおいて手で簡単に剥離できる状態であった。Tiおよびコバルト箔では、500℃でも400℃の結果と同じであり、接合体を形成しなかった。一方、SUS304およびSUS430において、500℃での接合では、接合体を形成できなかったが、図10に示すように釉薬の一部が箔にはぎ取られた様子が確認された。この現象は、ステンレスと釉薬が一旦接合していたことを示唆しているが、冷却時にそれぞれの熱膨張係数の差により剥離したとが考えられる。

#### (2) 酸化物の添加の効果

強固に接合する金属もしくは半導体材料として、アルミニウムとシリコンが知られている。一般的なガラスには、 $\text{SiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ が含まれていることが多く、ガラスを構成するこれら酸化物により、アルミニウムやシリコンが強固な接合を達成している可能性が推測される。そこで、チタンの場合には酸化チタンを、ステンレスやコバルトなどの鉄系金属には、酸化鉄を含んだ釉薬が、接合性を改善するために有効であると仮定した。しかしながら、どの金属箔においても、大気中および真空中ともに、接合性が改善されることはなく、酸化物の添加は全く効果がなことが確認された。

以上の結果から、チタンおよびステンレスは陽極接合に適さないことが明らかとなった。

## 4. まとめ

陶磁器片に各種金属箔の陽極接合を試み、以下の知見を得た。

(1) アルミニウム箔が薄いほど強固な接合体が得られることが明らかとなった。特に、 $25\mu\text{m}$ よりも薄いアルミニウム箔が接合に適していると考えられた。

(2) 接合体の釉薬にクラックが発生していることが明らかとなった。電圧印加時に生じるアルカリイオンの移動による釉組成のギャップが観察されてお

り、クラックの発生につながったと考えられた。

(3) アルミニウム箔以外の金属箔では、大気中、真空中いずれでも良好な接合体を得ることができなかった。

## 付 記

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構平成21年度「良いシーズをつなぐ知の連携システム(つなぐしくみ)」に採択され実施したものである。

## 参考文献

- 1) 浜野健也他編、窯業の事典、朝倉書店(1995) p.250.
- 2) 素木洋一、陶芸セラミック辞典、技報堂出版(1982) p.1032.
- 3) 小林康夫ら、高機能土鍋の開発研究、平成10年度三重県工業技術総合研究所研究報告、No.23、pp.143-146(1999).
- 4) 前田龍太郎ら、MEMSのはなし、日刊工業新聞社(2005) pp.55-82.
- 5) 最新「異種材料」の接着・接合 トラブル対策事例集、技術情報協会(2006) pp.313-338.
- 6) 山口典男、大橋修、陶磁器とアルミニウム箔の陽極接合における接合条件の影響、長崎県窯業技術センター平成19年度研究報告55、p p.36-38(2009).
- 7) 山口典男、大橋修、陶磁器とアルミニウム箔の陽極接合に関する研究 —釉薬組成の影響—、長崎県窯業技術センター平成20年度研究報告56、pp.50-54(2010).